

Reaktív köztitermékek szerepe egyszerű szervesetlen vegyületek és ionok  
redoxireakcióiban

*OTKA szakmai zárójelentés*

## **1. Bevezetés, célkitűzések**

A pályázat keretén belül az ózon, a szulfítion és különböző oxihalogénvegyületek vizes oldatban lejátszódó redoxireakcióinak kinetikáját és mechanizmusát tanulmányoztuk. Ezen vegyületek reakciói iránt az utóbbi években fokozott érdeklődés figyelhető meg. Meghatározó szerepet játszanak környezeti kémiai folyamatokban, ipari oxidációkban, fertőtlenítésben és különféle biokémiai rendszerekben is. Emellett számos tanulmányozott reakció alkalmasan megválasztott körülmények között különleges kinetikai jelenségeket is mutat.

Az említett vegyületek és ionok ugyan kis számú atomból épülnek fel, reakcióik azonban rendkívül sokszínűek, és a kinetikai törvényszerűségek feltárása általában összetett vizsgálatokat tesz szükségessé. A kinetikai és sztöchiometriai viszonyok még hasonló folyamatok esetében is gyakran csak alapjaikban eltérő modellek alapján értelmezhetők. Ennek oka az, hogy ezekben a folyamatokban igen reaktív köztitermékek képződnek, amelyek változatos további reakciókban vesznek részt. A reakció kimenetelét a reakciólépések közötti bonyolult kinetikai csatolások határozzák meg. Részben a folyamatok összetett jellege miatt a reakciókra vonatkozó irodalmi adatok hiányosak, esetenként ellentmondásosak.

Bár az egyes reakciórendszerek egyedi sajátosságokat mutatnak, kutatásaink minden esetben a következő, jól definiált részfeladatok megoldása köré szerveződtek: *i)* a reakciók végsztöchiometriájának feltárása, a sztöchiometria koncentrációfüggésének tanulmányozása; *ii)* a reakció lefutása során a sztöchiometriai viszonyok időbeli változásának követése; *iii)* az előző feladatokhoz kapcsolódóan alkalmas analitikai módszerek adaptálása, illetve kidolgozása a reakcióelegyek pontos összetételének meghatározására; *iv)* reaktív köztitermékek azonosítása, kinetikai szerepük tisztázása; *v)* kinetikai viszonyok vizsgálata katalizátorok és inhibítorok jelenlétében; *vi)* a

reakciók értelmezésére alkalmas kinetikai modellek felállítása, azok igazolása a mérési adatok együttes illesztésével.

Összességében az említett vegyületek kémiai sajátosságainak mélyebb megértését tűztük ki célul. A reakciók részletekbe menő leírásával fel kívántuk tární az irodalmi adatokban található ellentmondások okait és bővíteni szeretnénk volna az említett vegyületek gyakorlati alkalmazásainak kémiai hátterét. A kutatások előrehaladtával néhány reakciórendszerben különleges fotokémiai jelenségeket figyeltünk meg. Ezen esetekben tisztázni kívántuk, hogy a primer fotokémiai folyamat(oka)t követően milyen további termikus reakciólépések játszódnak le az adott reakciórendszerben.

## **2. Kísérleti módszerek**

Munkánk során többféle, egymást kiegészítő kísérleti módszert és számítási eljárást alkalmaztunk. A reakciók sztöchiometriai viszonyait elsősorban klasszikus analitikai módszerekkel (spektrofotometria, potenciometria) tanulmányoztuk. Esetenként a részecskeeloszlást ionkromatográfiás eljárással határoztuk meg.

A lassúbb reakciók követésére általában konvencionális spektrofotometriát alkalmaztunk, a gyorsabb folyamatokat pedig kétkomponensű vagy szekvenciális *stopped-flow* módszerrel követtük egy hullámhosszon történő detektálással, illetve gyorskinetikai spektrumsorok felvételével.

Egyszerűbb esetekben a kinetikai paramétereket a pszeudo-elsőrendű sebességi állandók koncentrációfüggése alapján nemlineáris legkisebb négyzetösszeg módszerrel becsültük. Az összetett reakciókra részletes kinetikai modelleket állítottunk fel, melyekben az egyes lépések kinetikai hatását érzékenységtanálízissal elemeztük, sebességi állandóinkat pedig a különböző körülmények között felvett kinetikai görbék együttes illesztésével számítottuk.

## **3. Néhány fontosabb eredmény**

1. Korábbi vizsgálatok során a hipoklórossav – kloritron redoxireakció kinetikai sajátosságait döntően az egyik termék, a klórdioxid képződését követve tanulmányozták. Ennek oka az, hogy savas tartományban, ahol a reakció lejátszódása gyors, a többi komponens koncentrációjának követésére alkalmas módszerek nem álltak

rendelkezésre. Bonyolult reakciórendszerek esetében azonban a kizárólag a termék(ek) képződésére alapozott kinetikai modellek bizonytalansága viszonylag nagy.

Alkalmas *quench stopped-flow* módszert fejlesztettünk ki a reakcióban a reaktánsok és a képződő termékek koncentrációváltozásának követésére a szub-szekundum időtartományban. A kísérleti adatok alapján részletes mechanizmust dolgozunk ki az összetett kinetikai jelenségek értelmezésére. Igazoltuk, hogy a HOCl – klorition reakcióban a kloridionnak jelentős kinetikai hatása van a savas pH-tartományban. Kloridion távollétében a kinetikai görbék autokatalitikus jelenséget mutatnak, ami a kloridion koncentrációjának növelésével fokozatosan megszűnik. A jelenség a hipoklórossav - klór egyensúly eltolódásával értelmezhető. Valószínűsítettük, hogy a klorition reakciója a klórral lényegesen gyorsabb, mint a hipoklórossavval.

2. Tanulmányoztuk az ózon hidrogénperoxid által katalizált bomlását vizes közegben. Tisztáztuk, hogy a reakció iniciálása milyen lépéseken keresztül játszódik le és nagy számú kinetikai görbe együttes illesztésével meghatároztuk a reakció néhány kulcslépésének sebességi állandóját. Igazoltuk, hogy újabb irodalmi eredményekkel ellentétben az ózon bomlása semleges közegben is gyökös láncmechanizmus szerint játszódik le. A reakcióban az OH gyöknek meghatározó szerepe van. A reakció értelmezésére részletes kinetikai modellt javasoltunk, ami jó közelítéssel írja le a különböző körülmények között kapott kísérleti eredményeket.

3. Feltártuk a piroszölősav - klór(I) reakció sztöchiometriáját és részletes modellt javasoltunk a kinetikai jelenségek értelmezésére. A kísérleti tapasztalatokkal összhangban lévő sebességi egyenletet állítottunk fel a piroszölősav savas közegben lejátszódó hidratációjának leírására. Megállapítottuk, hogy ez a folyamat számottevően befolyásolja a piroszölősav oxidációjának sebességét és értelmezi a redoxireakció pH-függését.

4. A vas(III)-perjodátion reakcióban igazoltuk egy két- és egy négymagvú komplex képződését, leírtuk e rendszer kinetikai és egyensúlyi viszonyait. Új kísérleti adatokkal egészítettük ki és újraértelmeztük a perjodátion izomerizációs és protonálódási

egyensúlyaira közölt irodalmi adatokat.

5. Alkalmas eljárást dolgoztunk ki bromidionmentes HOBr oldat előállítására. Bizonyítottuk, hogy a HOBr - klorition reakcióban egy  $\text{BrClO}_2$  összetételű reaktív köztitermék képződik, ami egy további reakciólépésben oxidálja a kloritont.

6. Tanulmányoztuk számos szubsztituált klórfenolszármazék és hidrogénperoxid között lejátszódó reakcióban a vas(III)mezo-tetra(4-szulfonátofenil)porfirin komplex katalitikus szerepét. A 2,4,6-triklórfenollal lejátszódó reakció első lépésében szubsztituált 1,4-benzokinon képződését igazoltuk és bizonyítottuk, hogy a többi szubsztrátum esetében is benzokinon típusú köztitermék képződik a redoxifolyamatban. Megállapítottuk, hogy egyértelmű korreláció van a reakciók sebességi állandója és a szubsztrátum OH csoporthoz kötődő szénatomjának a  $^{13}\text{C}$  NMR jelének kémiai eltolódása között.

7. A 2,4,6-triklórfenol hidrogénperoxiddal történő katalitikus oxidációjának sztöchiometriai és kinetika sajátosságait vizsgálva hat vas(III)komplex katalitikus aktivitását hasonlítottuk össze. Az eredmények alapján valószínűsíthető, hogy a planárisan négy nitrogén donoratom koordinációjára képes ligandumot tartalmazó komplexek közül a hem típusúak a leginkább alkalmasak a hidrogénperoxid aktiválására. Megállapítottuk, hogy a látható fény jelentősen gyorsítja a reakciót.

8. Részletesen tanulmányoztuk a ditionácion oxidációját különböző erélyes oxidálószerekkel. Bizonyítottuk, hogy közvetlen redoxireakció a reaktánsok között nem játszódik le. A reakció sebességmeghatározó lépése minden esetben a ditionácion bomlása és az oxidálószerek az ebben a folyamatban képződő szulfitont oxidálják. Néhány esetben az oldott oxigén jelentős mértékben befolyásolja a kinetikai görbék alakját. Igazoltuk, hogy a jelenség a bomlás során képződő szulfiton katalitikus auto-oxidációjával értelmezhető.

9. Igazoltuk, hogy a hidratált kén-dioxid nem katalitikus és néhány katalitikus auto-oxidációjában a fotokémiai aktiválásnak meghatározó szerepe van. A tanulmányozott rendszerekben a reakció kizárólagos végterméke a szulfácion, ditionácion képződését nem tapasztaltuk. A katalizátor távollétében lejátszódó reakció egyszerű fotokémiai folyamat míg vas(II) jelenlétében a fotoiniciálás mellett a gerjesztett kén-dioxid és a vas(II) közötti energiaátadásnak is kiemelkedő jelentősége van. A Ce(III), valamint a jodidion által katalizált reakciókban a fotokémiai iniciálást egy viszonylag hosszú gyökös láncreakció követi. A kísérleti körülményektől függően ezekben a folyamatokban az oxigénfogyásra vonatkoztatott kvantumhasznosítási tényező akár 1000 is lehet.

10. Az említett fotokémiaiilag iniciált reakciórendszerek vizsgálatán keresztül bemutattuk, hogy a kereskedelmi forgalomban beszerezhető diódasoros spektrofotométerek jól alkalmazhatók fotokémiai reakciók követésére. Ekkor lényegében ugyanazt a fényforrást használjuk a reakciók fotoinicializálására és a spektrofotometriás mérések végzésére. Az eredmények felhívják a figyelmet a diódasoros spektrofotométerek alkalmazásában rejlő problémákra is. A készülékekben alkalmazott nagy erejű fényforrások ugyanis a vizsgált mintákban nem várt fotokémiai folyamatokat indukálhatnak, amelyek alapvetően megváltoztathatják a tanulmányozott rendszerek sajátosságait.

Debrecen, 2006. február 28.

Dr. Fábián István

témavezető